

print out

Patent/Publication No. 406062

Title Method for producing metal and ceramic sintered bodies and coatings

Publication Date 2000/09/21

Application Date 1994/10/27

Application No. 083109903

Certification_Number 121437

IPC ***B22F-001/00;B22F-003/10;C04B-035/64***

Inventor SCHMIDT, HELMUT DE;
NAB, RUDIGER DE;
ASLAN, MESUT DE;
ALBAYRAK, SENER DE;
ARPAC, ERTUGRUL + DE

Applicant H. C. STARCK GMBH & CO. KG DE

Priority Number 1993/10/27DE19934336694

Abstract Method for producing metal and ceramic sintered bodies or coatings comprising: (a) nanoscale ceramic or metal powder particles wherein less than 1 % of the individual particles have a deviation of more than 40 %, and essentially no individual particles have a deviation of more than 60 %, from the average grain size, and (b) at least one low molecular-weight organic compound having at least one functional group that can react and/or interact with groups present on the surface of the powder particles, the materials (a) and (b) being dispersed in water and/or a polar organic solvent as dispersion medium. The method comprising the further steps of removing the dispersion medium, forming the surface-modified ceramic or metal powder, before or after the removal of the dispersion medium, to a green body or coating and sintering such green body or coating.

Individual N

Patent Right Change

Application Number	083109903
Date of Update	20090520
Licensing	No
Mortgage	No
Transfer	Yes
Succession	No
Trust	No
Opposition	No

Invalidation	No
Cessation	20070921
Revocation	
Issue date of patent right	20000921
Patent Grant date	20141026
Maintainance fee due	20070920
Years of maintenance paid	007

406052

本 年 月 日

公 告 本

申請日期	82.10.27
案 號	83109903
類 別	C04B 35/64, B22F 1/0, 3/0

專利申請案第83109903

ROC Patent Appln. No. 83109903

中文說明書修正本 - 附件(一)

Amended Chinese Specification - Encl. (I)

(民國 85 年 3 月 27 日修正並送呈)

(Amended & Submitted on March 27, 1996)

(以上各欄由本局填註)

(83109903)

發明專利說明書

406062

一、發明 名稱	中 文	製造金屬及陶瓷燒結體與塗層之方法
	英 文	Method for producing metal and ceramic sintered bodies and coatings
二、發明人 創作	姓 名	1. 史漢慕 (Helmut Schmidt) 2. 藍洛地 (Rüdiger Naß) 3. 艾瑪素 (Mesut Aslan) 4. 安塞爾 (Sener Albayrak)
	國 籍	5. 艾依特 (Ertugrul Arpac) 6. 寇泰歐 (Theo König) 7. 費迪瑪 (Dietmar Fister)
三、申請人	住、居所	1. 2. 6. 7. 皆德國 3. - 5. 皆土耳其 1. 德國薩波肯城印寇街29號 Im Königsfeld 29, D 66130 Saarbrücken, Germany 2. 德國瑞柏格城衛尼街7號 Weiherstr. 7, D 66292 Riegelsberg, Germany
	姓 名 (名稱)	3. 德國派瑞斯城威維街3號 Wernher-von-Braun-Str. 3, D 66953 Pirmasens, Germany 4. 德國薩波肯城蘆得街19號 Ludwigstr. 19, D 66115 Saarbrücken, Germany
三、申請人	國 籍	5. 德國薩波肯城印史丹大道 c/o INM gem, GmbH, Im Stadtwald, D 66123 Saarbrücken, Germany 6. 德國利夫洛城亨貝街7號 Hübelstr. 7, D 79725 Laufenburg-Rotzel, Germany
	住、居所 (事務所)	7. 德國莫格城茲奇街1號 Zechenwühlstr. 1, D 79730 Murg, Germany
三、申請人	代 表 人 姓 名	柯彼得(Mr. Peter Kahlert) 駱慕特(Mr. Helmut Raulwing)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

94-9HCSTAR.870-S

406062

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

德國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☒無主張優先權
1993年10月27日 P4336694.5

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

-2~1-

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

四、中文發明摘要(發明之名稱: 製造金屬及陶瓷燒結體與塗層之方法)

一種製造金屬及陶瓷燒結體或塗層之方法，其中包括：

(a) 毫微級陶瓷或金屬粉末顆粒，其顆粒大小偏離平均粒徑40%以上的單個顆粒少於1%，基本上沒有偏離平均粒徑60%以上的單個顆粒，和

(b) 至少一種具有至少一個能與粉末顆粒表面的基團反應和/或相互作用的官能團的低分子量有機化合物，

將物料(a)和(b)分散於作為分散介質的水和/或極性有機溶劑中，該方法還包括，移除該分散介質，在移除該分散介質之前或之後將經表面改質的陶瓷或金屬粉末成形為生坯或塗層，以及燒結這些生坯或塗層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱: Method for producing metal and ceramic sintered bodies and coatings)

Method for producing metal and ceramic sintered bodies or coatings comprising:

(a) nanoscale ceramic or metal powder particles wherein less than 1 % of the individual particles have a deviation of more than 40 %, and essentially no individual particles have a deviation of more than 60 %, from the average grain size, and

(b) at least one low molecular-weight organic compound having at least one functional group that can react and/or interact with groups present on the surface of the powder particles, the materials (a) and (b) being dispersed in water and/or a polar organic solvent as dispersion medium.

the method comprising the further steps of removing the dispersion medium, forming the surface-modified ceramic or metal powder, before or after the removal of the dispersion medium, to a green body or coating and sintering such green body or coating.

訂

線

五、發明說明(|)

本發明提供應用經表面改質的毫微米大小金屬或陶瓷顆粒的懸浮液，再由其金屬或陶瓷粉末生產燒結體或塗層的方法。

所謂“毫微顆粒”是如下定義的顆粒（包括粉末），其平均大小不大於100nm，特別是不大於50nm，最好不大於30nm。“毫微分散物”是指分散於載體介質中的毫微級顆粒，所說的載體介質可以是粘合劑並可包括分散助劑。

在毫微分散物的加工中有如下兩個問題：

(a) 在這些物料的加工中顆粒凝聚的調整，和

(b) 高固體物含量的可加工陶瓷物料的生產。

關於問題(a)，在從次微米級向毫微級粉末過渡時，凝聚作用的增加是明顯的。這是由於隨著顆粒大小降低，弱的相互作用力如凡得瓦力的重要性增加甚至占支配地位。另外，顆粒表面總是被官能團佔據，就是說，這些官能團是會發生縮合（凝聚）作用的。在常規的次微米級顆粒中，這些官能團僅僅重要到這樣程度，即它們可被用作所需的有機加工助劑（分散助劑、粘合劑等）相互作用中心。不過，由於毫微分散物的表面積對體積之比很大，從另一觀點講，表面官能團也有大的重要性。一方面，它們類似地成為有機加工助劑的反應中心的作用；另一方面，由於作為單個的顆粒間縮合（凝聚）反應的結果，它們也可導致硬凝聚體的形成。然後通過所謂的燒結橋將顆粒彼此連接在一起。因此，需要開發可以某種方式控制凝聚的方法，從而得到以調節的方式凝聚的粉末。另外，用這樣的方法，反應表面可被向外屏蔽並因此可阻止顆粒間的凝聚（縮合）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(>)

關於上面所說的問題(b)，值得注意的是，具有高固體含量和適應成形加工的加工性質的陶瓷化合物的生產有著嚴重的困難。為了避免會導致生坯和燒結體嚴重缺陷的凝聚物，一般以懸浮液形式使用這些物料。為了懸浮液的穩定，一般加入分散助劑。分散助劑具有阻止凝聚的作用並提供具有必要加工性質的懸浮液。為了懸浮液的穩定，一般有兩種主要方法，即靜電穩定和立體穩定。

靜電穩定有如下的缺點，由於懸浮的毫微級顆粒的水力學半徑較大，只有低的固體含量是可行的。立體穩定則不同，由於水力學顆粒半徑小得多，從毫微級物料生產具有高固體含量的懸浮液原則是可能的。

立體穩定的優點可參考 SiO_2 的實例而指明。在此情形下，一般使用非離子有機聚合物（例如聚甲基丙烯酸甲酯）作為分散助劑，它被吸附於顆粒表面。這類穩定作用的缺點是，在此情形中最高僅僅約 20-30 %（體積）的固體含量是可行的，並且只能將它應用於不同於 SiO_2 的物料體系，並有諸多限制。這特別是因為通常不能考慮到一種物料特有的表面化學性質（例如酸／鹼性）。

因此，希望提供一種方法，它能通過適宜的化合物使顆粒表面改質，於是得到最佳的分散程度和高固體含量的分散液。

例如，氮化鈦 (TiN) 屬於硬質的金屬物質並具有立方晶體結構。由於高比例的共價鍵， TiN 具有高熔點，高硬度和好的抗氧化和抗腐蝕性。這些性質正是把 TiN 用作金屬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

以

訂

五、發明說明(7)

磨損保護塗層和作為多相陶瓷中例如 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ 或 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 的組分之一的原因。

目前，通過氣相法生產出了純的 TiN 塗層或混合有 TiC 的 TiN 塗層。這些包括 CVD (化學蒸汽澱積法) 和 PVD (物理蒸汽相澱積法)。相應的設備和工業生產工藝的部件是市場上可買到的。這些塗層在以下場合使用：

- 在磨擦和摩擦應用中金屬的磨損保護，
- 用於切削、鑽孔的銑削刀具，提高機加工能力，
- 化學反應器的防腐塗層，
- 表殼和珠寶的塗層。

由例如 CVD 和 PVD 生產的 TiN 塗層的缺點是對基材的黏著力不足，致使塗層常常剝落和所塗的刀具過早變得不合用。可用的基材是高耐熱金屬，硬質金屬例如 WC/Co 或其它的陶瓷刀片。

毫微結晶體 (毫微米級晶體)、陶瓷粉末如 TiN , TiC , SiC 的另一應用是在複合陶瓷例如 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 或 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 中的應用。這樣的粉末加到基體材料中可改進其機械性質，例如硬度、韌性或抗壓強度。以類似的方法，整塊的陶瓷和由粉末冶金法生產的金屬材料的機械性質可通過應用毫微法結晶體粉末而大大改進。

例如，由於其高共價鍵特性，純的 TiN 僅有很低的燒結活性。因此，壓實成型時通常需要使用燒結添加劑。在最簡單的情況下，這可以是在水存在下在空氣中在 TiN 表面上形成的 TiO_2 。例如，已報導，平均粒徑 $0.1 \mu\text{m}$ 的 TiN

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)。

粉末可以在不加壓和約 1500 °C 燒結至相對密度 95 %。這一燒結特性歸因於擴散機制的活動化，導致位於 TiN 顆粒表面上 TiO_2 的分解而壓實。

許多出版物涉及在加壓和 / 或燒結添加劑存在下 TiN 的燒結。 d_{50} 值為 1 μm 的 TiN 粉末在 2100 °C 溫度和 14MPa 的燒結壓力進行熱壓，僅僅達到 TiN 理論密度 93 % 的密度，見 M. Morijama 等人的 "Mechanical and Electrical Properties of Hot -Pressed TiN -Ceramic without Additives" , J. Jap. Ceram. Soc., 22(1991), pp275-281。在 M. Morijama 等人的 "The Mechanical properties of Hot -Pressed TiN Ceramics with Various Additives" , J. Jap. Ceram. Soc., 101 (1993), pp271-276 中，敘述了熱壓時在燒結添加劑存在下，TiN 的壓實特性。已報導， Al_2O_3 ， Y_2O_3 和 B_4C 總量為 10 % (重量) 的樣品，於 1950 °C 和 14MPa 熱壓後，產生理論值的 97 % 左右的密度，於 1800 °C 和 5.0GPa 熱壓後，壓實到 95 %。

本發明的目的是提供一種生產金屬和陶瓷燒結體和塗層的方法，致使能夠調節顆粒凝聚作用和使用有足夠高的固體含量的顆粒懸浮液，並可在較低的燒結溫度進行。

本發明通過一種生產金屬和陶瓷燒結體或塗層的方法達到了目的，其特徵是將其中偏離平均粒徑 40 % 以上的單個顆粒少於 1 % 和沒有偏離平均粒徑 60 % 以上的單個顆粒的毫微結晶體金屬或陶瓷粉末，在可與粉末顆粒表面的官能團反應和 / 或相互作用的、有至少一個官能團的至少一種低分子量有機化合物存在下，分散於作為分散介質的水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

和／或極性有機溶劑中，將該分散介質除去，並且將在除去分散介質之前或之後加工成形為生坯或塗層的經表面改質的金屬或陶瓷粉末進行燒結。

按照本發明的方法，能夠調節毫微級金屬和陶瓷粉末的凝聚作用，其結果，具有高固體含量的這種顆粒的分散體可通過滿意的方式生產出來。

適合於本發明方法的原料具體是原顆粒大小最好小於100nm的毫微結晶體金屬或顆粒粉末。這種粉末以高凝聚態提供。特別佳的金屬和陶瓷粉末公開於德國專利申請P4214719.0，P4214722.0，P4214729.9，P4214724.7和P4214725.5中。作為德國專利申請P4214719.0所述方法的應用，用德國專利申請P4214725.5提供的CVR設備，這些粉末可由該CVR方法得到。這些專利申請的內容合併於本申請中作參考。相應的申請文本編為附錄A(719.0)，B(122.0)，C(724.7)，D(725.5)，E(729.9)提供。

德國專利申請P4214719.0（美國申請號為08/050,590）公開了由相應的金屬化合物和相應的共反應劑在氣相-CRV-中反應，生產細顆粒狀金屬和／或陶瓷粉末的方法，在反應器中和氣相中使該金屬化合物和另外的共反應劑發生反應，在排除任何器壁反應情況下從氣相中直接地均勻地凝聚出來，接著從反應介質中分離出來。該方法的特徵是，金屬化合物和共反應劑於至少反應溫度分開導入反應器。在用多種金屬化合物和／或共反應劑導入的情形下，要相應地選擇在加熱期間不發生導致固體反應產物的反應的氣

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(6)

體混合物。在管狀反應器中特別有利於該方法的進行。如果金屬化合物、共反應劑和產物顆粒流過反應器是層流形式則更好。特別可取的是，將金屬化合物和共反應劑以同軸層流物料流方式導入反應器。然而，為了確保兩個同軸物料流充分混合，通過對本來是嚴格的層流情況安裝一個擾動元件來產生有規定強度和擴張度的 Karman 渦流徑。

因此，該方法的較佳實施方案在於，利用 Karman 渦流徑，使金屬化合物和共反應劑的同軸層流以規定方式進行混合。

為了防止共反應劑沉澱於反應器壁上從而是大大最佳的，反應介質最好用惰性氣體層遮護。這可以通過反應器壁的特殊形狀的環狀間隙導入惰性氣體。由於 Coanda 效應，該惰性氣體流緊貼反應器壁。在典型的 10-300msec 滯留時間內，在反應器中由於從氣相均勻沉澱的結果產生的金屬或陶瓷粉末顆粒與氣態反應劑和惰性氣體一起離開反應器，該惰性氣體作為載體氣體、吹掃氣體和為了減少 HCl 的吸附。

金屬或陶瓷粉末最好在高於所用金屬化合物、共反應器和／或反應期間不可避免地形成的產物的沸點或昇華溫度分離出。這裡的分離，可通過回吹過濾器有利地進行。如果回吹過濾器在例如 600℃ 的高溫操作，氣體的吸附，特別是惰性氣體如 HCl， NH_3 ， TiCl_4 等的吸附，在很大的陶瓷或金屬粉末表面可以保持較低。特別是在生產氮化物時避免 NH_4Cl (350℃ 以上) 的形成。仍然吸附在粉末表面的

五、發明說明(7)

干擾物質，可以在下游的真空容器中進一步除去，較佳的溫度也是大約 600°C 製成的粉末然後在隔絕空氣情況下從設備中出料。

較佳的金屬化合物是選自 BCl_3 ，硼酸酯，硼烷， SiCl_4 ，其它氯矽烷，矽烷，金屬鹵化物，部分氫化的金屬鹵化物，金屬氫化物，金屬醇鹽，金屬烷基化物，金屬胺化物，金屬疊氮化物，金屬硼氮化物和碳基金屬化合物的一種或多種。

較佳的共反應器是選自 H_2 ， NH_3 ，肼，胺， CH_4 ，其它烷烴，烯烴，炔烴，芳烴， O_2 ，空氣， BCl_3 ，硼酸酯，硼烷， SiCl_4 ，其它氯矽烷和矽烷的一種或多種。

毫微-或微分散的（結晶型或非晶型）金屬和／或陶瓷粉末可以通過本法生產，較佳的金屬和／或陶瓷粉末是元素 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、La、Y、Fe、Co、Ni 的碳化物，硼化物，矽化物，磷化物，硫化物，氧化物和／或其組合，或者這些元素中的一種或彼此的組合。

通過這一方法可以生產顆粒大小為 $1-3000\text{nm}$ ($3\ \mu\text{m}$) 可調節和顆粒大小分布極窄的金屬和陶瓷粉末。這樣生產的顆粒的一項特徵是沒有比平均粒徑大得多的顆粒。以本方法生產的粉末一般含有小於 1% 的比平均顆粒大 20% 以上的單個粉末。沒有與平均顆粒偏差大於 50% 的顆粒存在。

非氧化物的粉末的氧含量極低（小於 1000ppm ）。這些粉末的進一步特徵是其高純度、高表面純度和好的再現性。

五、發明說明(8)

按本發明的方法，可以在很低的溫度燒結該等金屬或陶瓷粉末。在這種情形下，燒結溫度最好是它們的熔點或分解點的0.4-0.6。這開拓了相應陶瓷應用的新領域。降低了金屬燒結溫度範圍也是非常有益的。

爲了促使在分散介質中的金屬和陶瓷原料的凝聚體解凝聚成爲其原來的顆粒和產生穩定的毫微分散懸浮體，按照本發明需使用表面改質劑，即使用具有至少一個（也是較佳的）可與金屬和陶瓷顆粒表面的官能團反應和／或（至少）相互作用的官能團的使經表面改質的低分子量有機（含碳）化合物。適合這一要求的化合物具體是分子量小於1000，較佳者不大於500特別是不大於350的化合物。這些化合物在標準條件下最好是液體，並且在分散介質中是可溶的，或至少是可乳化的。

這樣的化合物總共有不超30個碳原子爲佳，碳原子數不超過20更佳，不超過15個碳原子最佳。這些化合物必須帶有的官能團主要取決於所用顆粒原料的表面官能團，也取決於所要求的相互作用。特別佳的是在經表面改質的化合物的官能團和顆粒表面的基團之間能按照Bronsted或Lewis發生酸／鹼反應（包括配合物形成和加成物形成）。另一種相互作用的例子是偶極—偶極相互作用。因此，較佳的官能團的例子是羧酸基，（一級、二級或三級）胺基和C-H酸基團。在一個分子甜菜鹼，胺基酸，EDTA等中也可存在若干這些基團。

特別佳的表面改質劑的例子是有1—12個碳原子的飽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

另有修正本頁

五、發明說明(9)

年
月
日

和的或不飽和的一元和多元羧酸(較佳者是一元羧酸)例如，甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、檸檬酸、己二酸、丁二酸、戊二酸、草酸、馬來酸和富馬酸。在不飽和羧酸的情形中，也可以借助烯類不飽和雙鍵進行交聯。

其它適合的表面改質劑的例子是一元和多元胺，特別是通式為 $R_{3-n}NH_n$ 的胺，其中 $n=0, 1$ 或 2 ， R 各自為有 $1-12$ ，較好為 $1-6$ 和最好為 $1-4$ 個碳原子的烷基(例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基和丁基)和亞乙基多胺(例如，乙二胺、二乙三胺等)；有 $4-12$ 個，最好是 $5-8$ 個碳原子的 β -二羰基化合物，例如乙醯丙酮， $2,4$ -己二酮， $3,5$ -庚二酮，乙醯乙酸，和 C_1-C_4 烷基的乙醯乙酸酯，有機烷氧基矽烷，例如膠體矽酸(例如通式為 $R_{4-m}Si(OR')_m$ ，其中 R 和 R' 各自獨立地為 C_1-C_4 烷基和 m 是 $1, 2, 3$ 或 4)經表面改質所用的那些以及經改質的醇鹽，其中一些 OR 基(R 的定義同上)被惰性有機基團取代並通過這些基團發生仍然存在的(即，餘下的) OR 基團鍵合(縮合)到顆粒表面，而該等有機基團起屏蔽作用。醇鹽的例子是鋯和鈦的醇鹽 $M(OR)_4$ ($M=Ti, Zr$)，其中一些 OR 基已被配位劑(例如的 β -二羰基化合物或一元羧酸)所取代。如果以烯類不飽和化合物(如甲基丙烯酸)作為配位劑，還會發生交聯作用(見上述)。

在 TiN 的情形下，特別佳的表面改質劑是碳酸胍和丙酸胍。

水和/或極性有機溶劑用作分散介質。較佳的極性有

五、發明說明(10)

機溶劑是可與水混溶的有機溶劑。可用的極性有機溶劑的例子有醇類，例如有1-6個碳原子的脂族醇（特別是甲醇，乙醇，丙醇，異丙醇和丁醇），酮類如丙酮和丁酮，酯類如乙酸乙酯，醚類如乙醚，四氫呋喃和四氫吡喃，醯胺類如二甲基乙醯胺和二甲基甲醯胺，亞砷和砷類和四氫噻吩砷和二甲基亞砷，還有鹵代脂族烴。當然，也可使用這些溶劑的混合物。

所用分散介質最好具有便於經蒸餾移除的沸點（可選擇在減壓條件）。沸點在200℃以下，特別是在150℃以下的溶劑最好。

在實施本發明的方法時，分散介質的含量一般是20-90%，較好是30-80%，最好是35-75%（重量）。分散液的其餘部分是陶瓷或金屬原料粉末和低分子量有機化合物（表面改質劑）。在此情形下，陶瓷或金屬原料粉末／表面改質劑的重量比一般是1000:1-4:1，較好為500:1-8:1，最好是250:1-10:1。

本發明的方法最好在室溫（大約20℃）至分散介質的沸點之間的溫度進行。分散液溫度最好在50-100℃。在較佳的實施方案中，採取分散介質回流條件下進行。

分散時間具體取決於所用物料類型，但是，一般是若干分鐘至幾小時，例如1-24小時。

爲了增進解凝聚作用，該分散液（懸浮液）可任選以超聲、強力混合機或陶瓷業中傳統的研磨法如攪拌球磨機進行處理。

五、發明說明(II)

表面改質完成後，所得分散液（懸浮液）可以就此進一步加工（即生產生坯或塗覆基材）或者在進一步加工之前全部或部分移除分散介質（例如，直至達到要求的固體物濃度）。移除分散介質的特別優選方法是冷凍乾燥或冷凍噴霧乾燥。

乾燥後，經表面改質的金屬或陶瓷粉末可任選再分散於不同的分散介質中，該介質包括水和／或有機溶劑。為了完全再分散，首先應以表面改質劑使粉末改質，然後，將其再分散於有機溶劑中、有機溶劑和水的混合物中或純水中。

按照本發明方法所得的金屬或陶瓷懸浮液或乾燥的經表面改質的毫微結晶金屬或陶瓷粉末具有100nm以下的顆粒大小分布。它們可進一步以各種方法加工，生產生坯或燒結體或塗層。例如，可以生產出擠壓用混合料通常使用20-80份重，較好是30-70份重和最好是40-60份重的經表面改質的金屬或陶瓷粉末（或者為其本身或者是分散液形式，如上所述），10-70份重，較好為20-60份重和最好是30-50份重的分散介質，以及0.5-20份重，較好為2-15份重和最好為5-10份重的添加劑。所述添加劑選自黏合劑、增塑劑及其混合物。

上述黏合劑和增塑劑較佳為經改質的纖維素（如甲基纖維素，乙基纖維素，丙基纖維素和羧基改性的纖維素），聚亞烷基二醇（特別是平均分子量優選為400-50000的聚乙二醇和聚丙二醇），鄰苯二甲酸二烷基酯（如鄰二甲酸二

五、發明說明 (12)

甲酯，鄰苯二甲酸二乙酯，鄰苯二甲酸二丙酯和鄰苯二甲酸二丁酯)及這些物質的混合物。其它的黏合劑和增塑劑和聚乙烯醇等等也可使用。

需要上述黏合劑和增塑劑是為確保該混合料可以擠壓和成型後有足夠的尺寸穩定性。

上述各組分充分混合後(如在常規混合設備中)，分散介質可被移除一部分(最好在減壓條件下)直至擠壓混合料達到所要求的固體物含量。擠壓混合料的較佳固體物含量為至少30%(體積)，最好為至少40%(體積)。

其它較佳的成型方法是電泳，粉漿澆鑄，粉漿壓鑄和壓濾；也可採用電泳、粉漿澆鑄、粉漿壓鑄或壓濾的組合；也可以用注模，纖維紡絲，凝膠澆鑄和離心法。通過這些成型方法，可以得到具有高的生坯密度的壓實的模製體。該懸浮液可用於塗覆目的。適合的塗覆方法是例如，浸塗，旋轉塗覆，刮刀施塗，抹塗和電泳。可考慮的基材例如是，金屬，陶瓷，硬質金屬，玻璃和陶瓷合金。可以單層或多層施塗成塗層。

然後所得生坯或塗層可以乾燥和燒結處理。在此方法中意外地發現，甚至在較低的溫度也可以發生所希望的壓實作用。另外，意想不到的是不需要燒結添加劑。燒結溫度通常為其熔點或分解點的0.4-0.6，比先有技術低得多。在先有技術中，燒結溫度要接近熔點或分解點，並且需要燒結添加劑，可能還需要加壓。

所得陶瓷和金屬燒結體或塗層的特徵是，具有毫微結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

構，粒徑在100nm以下，密度大於理論值的95%，以及高硬度。

以本發明生產的金屬和陶瓷燒結體的用途例如：

散料陶瓷，例如磨料粉：

金屬、陶瓷和玻璃塗層，用於裝飾，磨損保護，摩擦應用，腐蝕保護，特別是切削刀具塗層和研磨劑或研磨粉；

陶瓷／陶瓷複合體的組分。具體有 Al_2O_3 ， TiC ， SiC 和 Si_3N_4 可考慮作為基體相；

毫微複合材料的組分；

用於較粗陶瓷的燒結；

硬質金屬／陶瓷複合體；

陶瓷合金；

過濾用微孔塗層，例如微一超一毫微過濾和反滲透。

以下實施例可進一步闡明本發明，但並不限制本發明。

實施例1

毫微級TiN的表面改質

將1g丙酸脲溶解於200ml水和乙醇(1:1體積比)的混合物中。在不斷攪拌下，將10g由德國專利申請P4214719.0(美國申請No.08/0 50, 590)的實施例2製得的TiN粉末加到該溶液中。接著，在100℃回流加熱該混合物5小時。反應完成後，分出懸浮液並用乙醇洗滌過濾的殘留物。所得濕粉末在70℃乾燥8小時。

實施例2

TiN粉末的再分散和粉漿的形成

五、發明說明(14)

將60g由實施例1所得的經表面改質的TiN粉末在不斷攪拌和間斷超聲處理下加到100ml水中。在此過程中，通過加氫氧化四丁銨保持懸浮液的pH值為大約9。得到固體物含量為37.5%（重量）的穩定的粉漿。顆粒大小為20-50nm。

實施例3

重複實施例2的方法，不過，用甲醇代替水作為再分散介質。

實施例4

重複實施例2的方法，不過，用乙醇代替水作再分散介質。

實施例5

由TiN粉漿生產生坯（粉漿澆鑄）

將50ml實施例2所得的37.5%（重量）TiN粉漿傾倒於一個圓形PMM模中（直徑40mm，高50mm，孔徑1mm）製造生坯。放置6小時後，得到一生坯，直徑為40mm，高3mm，生坯密度為理論值的40-50%。

實施例6

按實施例5生產生坯，但是為了縮短澆鑄時間而施加壓力（5巴）。

實施例7

生坯的燒結

將按實施例5生產的生坯在一個人造環境試驗室中在100°C下乾燥。乾燥後，在1100-1300°C和氬氣氛中燒結。加熱速率是3K/分鐘直至T

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(15)

=600℃，600℃至保持等溫溫度間為20K／分鐘。燒結處理的結果，所得樣品密度達到理論值的95％以上，平均粒徑為100nm以下。

實施例8

Al₂O₃基材的塗層

按實施例1的方法，生產20％(1重量)經表面改質的TiN粉末的水懸浮液。通過浸漬在該懸浮液中塗覆密集燒結的Al₂O₃板。該塗覆板經板經乾燥並在氬氣氛中於1300℃燒結。用此法得到厚度約為5 μm的固體TiN外面塗層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

406062

公告本
A4
B8
C8
D8

88.7.16

88.7.16

六、申請專利範圍

專利申請案第 83109903 號
ROC Patent Appln. No. 83109903
修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese - Encl. I
(民國 88 年 7 月 16 日送呈)
(Submitted on July 16, 1999)

1. 一種製造金屬及陶瓷燒結體或塗層之方法，其中包括：

(a) 毫微級陶瓷或金屬粉末顆粒，其顆粒大小偏離平均粒徑 40% 以上的單個顆粒少於 1%，基本上沒有偏離平均粒徑 60% 以上的單個顆粒，且其中該金屬和/或陶瓷粉末選自元素 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Tb、Cr、Mo、W、La、Y、Fe、Co、Ni 的碳化物，氮化物，硼化物，矽化物，磷化物，硫化物，氧化物和/或其組合，或者這些元素之一種或其相互組合中者，以及

(b) 至少一種選自於脂族化合物；飽和的或不飽和的 C_1-C_{12} 一元羧酸和多元羧酸；通式為 $R_{3-n}NH_n$ 的胺，其中 $n=0, 1$ 或 2 ，R 各自為 1-12 個碳原子的烷基；有 1-12 個碳原子的 β -羰基化合物；鈦酸酯；醇鹽以及有機烷氧基矽烷中之低分子量有機化合物，其中該有機化合物之分子量不超過 500 且具有至少一個能與粉末顆粒表面的基團反應和/或相互作用的官能團，

該方法包括將重量比例為 1000:1 至 4:1 之材料(a)與(b)分散於選自於水、極性有機溶劑與其結合中之分散介質中，形成一含有 20 至 80% 重量計之分散

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

第

訂

六、申請專利範圍

介質的分散液，移除分散介質，在移除分散介質之前或之後將經表面改質之陶瓷或金屬粉末成形為生坯或塗層，以及燒結該些生坯或塗層。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中偏離平均粒徑 20% 以上的單個顆粒少於 1%，沒有偏離平均粒徑 50% 以上的單個顆粒。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中偏離平均粒徑 10% 以上的單個顆粒少於 1%，沒有偏離平均粒徑 40% 以上的單個顆粒。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中細粒金屬粉末選自粒徑在 1.0nm 和小於 100nm 之間的 Fe、Co、Ni、W 和 Mo 的金屬粉末。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中將粒徑限定為 1.0nm^3 μm 之間的選自 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta 和 Cr 金屬的細顆粒粉末用作為所述的金屬粉末。
6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中將細顆粒非氧化物陶瓷粉末 MeX ，其中 Me 選自 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Tb、Cr、Mo、W、La、Y、Fe、Co、Ni 和 Cr 或其組合，和 X 選自 C、N、B、Si 及其組合用作為所述的陶瓷粉末，但大於 100nm 的 Si_3N_4 和大於 200nm 的 AlN 除外。
7. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中該陶瓷粉末的氧含量小於 5,000ppm。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該陶瓷粉末的氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

含量小於 1,000ppm。

9. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該陶瓷粉末的氧含量小於 50ppm。

10. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中係使用金屬粉末，並且其氧含量小於 5000ppm。

11. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中所述氧含量小於 1000ppm。

12. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中所述氧含量小於 50ppm。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用細粒金屬氧化物的氧化物陶瓷粉末，其中金屬選自 Al、Si、Zr、Hf、Ta、Nb、Mo、W、V、La、Y 及其組合， Al_2O_3 以 α -相存在， SiO_2 以結晶體形式存在。

14. 根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中陶瓷粉末的雜質總量，除氧化物雜質外，小於 5000ppm。

15. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中陶瓷粉末的雜質總量，除氧化物雜質外，小於 1000ppm。

16. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中陶瓷粉末的雜質總量，除氧化物雜質外，小於 200ppm。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中該經表面改質的金屬或陶瓷粉末燒結溫度是其熔點或分解點的 0.4 至 0.6。

18. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R 是有 1-6 碳原子的烷基基團。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

19. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中所述 β -羰基化合物有 5-8 個碳原子。
20. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散介質包括水和極性有機溶劑的混合物。
21. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中分散介質的量為 30-80% (重量)。
22. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中粉末／有機化合物的重量比為 500:1~8:1。
23. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中分散是在 20°C 至分散介質沸點間的溫度進行的。
24. 根據申請專利範圍第 23 項之方法，其中將分散介質進行回流。
25. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散介質經冷凍乾燥或冷凍噴霧乾燥法除去。
26. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經表面改質的陶瓷或金屬粉末在將之從分散介質中分離出後，再分散於另一種介質中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

406062

本 年 月 日

公 告 本

申請日期	82.10.27
案 號	83109903
類 別	C04B 35/64, B22F 1/2, 1/3

專利申請案第83109903

ROC Patent Appl. No. 83109903

中文說明書修正本 - 附件(一)

Amended Chinese Specification - Encl. (I)

(民國 85 年 3 月 24 日修正並送呈)

(Amended & Submitted on March 24, 1996)

(以上各欄由本局填註)

(83109903)

發明專利說明書

406062

一、發明名稱	中 文	製造金屬及陶瓷燒結體與塗層之方法
	英 文	Method for producing metal and ceramic sintered bodies and coatings
二、發明人	姓 名	1. 史漢慕 (Helmut Schmidt) 2. 藍洛地 (Rüdiger NaB) 3. 艾瑪素 (Mesut Aslan) 4. 安塞爾 (Sener Albayrak) 5. 艾依特 (Ertugrul Arpac) 6. 寇泰歐 (Theo König) 7. 費迪瑪 (Dietmar Fister)
	國 籍	1. 2. 6. 7. 皆德國 3. - 5. 皆土耳其
三、申請人	住、居所	1. 德國薩波肯城印寇街29號 Im Königsfeld 29, D 66130 Saarbrücken, Germany 2. 德國瑞柏格城衛尼街7號 Weiherstr. 7, D 66292 Riegelsberg, Germany
	姓 名 (名稱)	3. 德國派瑞斯城威維街3號 Wernher-von-Braun-Str. 3, D 66953 Pirmasens, Germany 4. 德國薩波肯城蘆得街19號 Ludwigstr. 19, D 66115 Saarbrücken, Germany
三、申請人	國 籍	5. 德國薩波肯城印史丹大道 c/o INM gem, GmbH, Im Stadtwald, D 66123 Saarbrücken, Germany 6. 德國利夫洛城亨貝街7號 Hübelstr. 7, D 79725 Laufenburg-Rotzel, Germany
	住、居所 (事務所)	7. 德國莫格城茲奇街1號 Zechenwühlstr. 1, D 79730 Murg, Germany
三、申請人	代 表 人 姓 名	柯彼得(Mr. Peter Kählert) 駱慕特(Mr. Helmut Raulwing)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

94-9HCSTAR.870-S

406062

公告本

A4
B8
C8
D8

88. 7. 16

88. 7. 16

六、申請專利範圍

專利申請案第 83109903 號
 ROC Patent Appln. No.83109903
 修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese - Encl.I
 (民國 88 年 7 月 16 日送呈)
 (Submitted on July 16, 1999)

1. 一種製造金屬及陶瓷燒結體或塗層之方法，其中包括：
- (a) 毫微級陶瓷或金屬粉末顆粒，其顆粒大小偏離平均粒徑 40% 以上的單個顆粒少於 1%，基本上沒有偏離平均粒徑 60% 以上的單個顆粒，且其中該金屬和/或陶瓷粉末選自元素 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Tb、Cr、Mo、W、La、Y、Fe、Co、Ni 的碳化物，氮化物，硼化物，矽化物，磷化物，硫化物，氧化物和/或其組合，或者這些元素之一種或其相互組合中者，以及
- (b) 至少一種選自於脂族化合物；飽和的或不飽和的 C_1-C_{12} 一元羧酸和多元羧酸；通式為 $R_{3-n}NH_n$ 的胺，其中 $n=0, 1$ 或 2 ，R 各自為 1-12 個碳原子的烷基；有 1-12 個碳原子的 β -羰基化合物；鈦酸酯；醇鹽以及有機烷氧基矽烷中之低分子量有機化合物，其中該有機化合物之分子量不超過 500 且具有至少一個能與粉末顆粒表面的基團反應和/或相互作用的官能團，
- 該方法包括將重量比例為 1000:1 至 4:1 之材料(a)與(b)分散於選自於水、極性有機溶劑與其結合中之分散介質中，形成一含有 20 至 80% 重量計之分散

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製